

PAT-NO: JP362160671A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 62160671 A

TITLE: NONAQUEOUS SOLVENT SECONDARY BATTERY

PUBN-DATE: July 16, 1987

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

OSAKI, TAKAHISA

YAMADA, SHUJI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

TOSHIBA CORP

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP61000171

APPL-DATE: January 7, 1986

INT-CL (IPC): H01M010/40

ABSTRACT:

PURPOSE: To enhance the charge and discharge efficiency so as to extend the cycle life and the charge and discharge performances of a battery in the caption by adding at least thiophene or pyrrole in the electrolyte therefor.

CONSTITUTION: An Ni electrode and a lithium electrodes are used as an acting electrode and an opposing and reference electrodes, respectively to assemble a three electrodes type cell. Then, an electrolytic solution, which is made such that thiophene is dissolved in a propylene carbonate solution where  $\text{LiAsF}_6$  is dissolved, or an electrolytic solution, which is made such that pyrrole is dissolved in a propylene carbonate solution, is filled to construct the cell. The concentrations of additives such as thiophene and the like are preferably set within  $1 \sim 20 \text{ ml/l}$ . Thiophene and pyrrole added give a high charge and discharge efficiencies to said cell rather than the conventional cells.

COPYRIGHT: (C)1987,JPO&Japio

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭62-160671

⑤ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和62年(1987)7月16日

H 01 M 10/40

A-8424-5H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全3頁)

⑭ 発明の名称 非水溶媒二次電池

⑮ 特 願 昭61-171

⑯ 出 願 昭61(1986)1月7日

⑰ 発 明 者 大 崎 隆 久 川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝総合研究所内  
⑰ 発 明 者 山 田 修 司 川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝総合研究所内  
⑱ 出 願 人 株 式 会 社 東 芝 川崎市幸区堀川町72番地  
⑲ 代 理 人 弁 理 士 鈴 江 武 彦 外2名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

非水溶媒二次電池

## 2. 特許請求の範囲

軽金属よりなる負極と、正極と、非水溶媒中に電解質を溶解した電解液とからなる非水溶媒二次電池において、前記電解液にチオフェン及びピロールのうちの少なくとも1種を添加したことを特徴とする非水溶媒二次電池。

## 3. 発明の詳細な説明

## 〔発明の技術分野〕

本発明は、非水溶媒二次電池に関し、特に電解液を改良した非水溶媒二次電池に係る。

## 〔発明の技術的背景とその問題点〕

負極活物質としてリチウム、ナトリウム、アルミニウム等の軽金属を用いた非水溶媒電池は、高エネルギー密度電池として注目されており、正極活物質に二酸化マンガン( $\text{MnO}_2$ )、フッ化炭素 $[(\text{CF})_n]$ 、塩化チオニル( $\text{SOCl}_2$ )等を用いた一次電池は既に電卓、時計の電源やメモ

リのバックアップ電池として多用されている。更に、近年 VTR、通信機等の各種電子機器の小形・軽量化に伴ない、それらの電源として高エネルギー密度二次電池の要求が高まり、軽金属を負極活物質とする非水溶媒二次電池の研究が活発に行なわれている。

非水溶媒二次電池は、負極にリチウム、ナトリウム、アルミニウム等の軽金属を用い、電解液として炭酸プロピレン(PC)、1,2-ジメトキシエタン(DME)、γ-ブチロラクトン(γ-BL)、テトラヒドロフラン(THF)などの非水溶媒中に $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiPF}_6$ 等の電解質を溶解したものから構成され、正極活物質としては主に $\text{TiS}_2$ 、 $\text{MoS}_2$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{V}_6\text{O}_{13}$ 等のリチウムとの間にトポケミカル反応を行なう化合物が研究されている。

しかしながら、上述した二次電池は現在まだ実用化されていない。その主な理由は、充放電効率が低く、しかも充放電回数(サイクル)寿命が短いためである。この原因は、負極リチウム

と電解液との反応によるリチウムの劣化による  
ところが多いと考えられている。即ち、放電  
時にリチウムイオンとして電解液中に溶解した  
リチウムは充電時に析出する際に溶媒と反応し、  
その表面が一部不活性化される。そのため、充  
放電を繰り返していくと、デンドライト状（樹  
枝状）のリチウムが発生したり、又は小球状に  
析出したり、リチウムが集電体より脱離するな  
どの現象が生じる。また、成長したデンドライ  
ト状の金属リチウムがセパレータを貫通もしく  
はセパレータの周辺部より回り込んで正極に接  
し短絡を起こすようなことも度々生じる。

このようなこと問題を改良する試みとして、  
例えば溶媒の種類を変える、電解液中にデンド  
ライト防止の添加剤を加える、或いは負極材料  
としてリチウム-アルミニウム合金を用いるこ  
となどが検討されているが、いずれも一長一短  
があった。

#### 〔発明の目的〕

本発明は、充放電特性に優れた非水溶媒二次

電池を提供しようとするものである。

#### 〔発明の概要〕

本発明は、リチウム等の軽金属からなる負極  
と、正極と、非水溶媒中に電解質を溶解した電  
解液とからなる非水溶媒電池において、前記電  
解液にチオフェン及びピロールのうちの少なく  
とも1種を添加したことを骨子とする。このよ  
うにチオフェン等の添加物が添加された電解液  
を用いることによって、充放電効率が高く、サ  
イクル寿命が長い等の充放電特性に優れた非水  
溶媒二次電池を得ることができる。

上記電解液に添加するチオフェン等の添加物  
の濃度は、1～20ml/lの範囲にすることが望  
ましい。この理由は、チオフェン等の添加物の  
濃度を1ml/l未満にすると、その添加効果を充  
分に達成し難く、かといってその濃度が20ml/l  
を超えると、添加効果の増大が認められなば  
かりか、かえって充放電特性等の劣化を招く。

#### 〔発明の実施例〕

以下、本発明の実施例を説明する。

#### 実施例1, 2

Ni極を作用極とし、対極及び参照極にリチウ  
ムを用いた三極式のセルを組立て、 $\text{LiAlF}_6$ を  
1.0モル/l濃度溶解したプロピレンカーボネイト  
溶液中にチオフェンを5ml/l溶解させた電解液、  
又は同プロピレンカーボネイト溶液中にピロー  
ルを5ml/l溶解させた電解液を注入して2種の  
実験セルを構成した。

#### 比較例

$\text{LiAlF}_6$ を1.0モル/l濃度溶解したプロピレンカ  
ーボネイトからなる電解液を用いた以外、実施  
例と同構成の実験セルを組立てた。

しかして、本実施例1, 2及び比較例の実験  
セルについて、Ni極上にリチウムを析出させる  
ことにより充放電特性を測定した。まず、1  
 $\text{mA}/\text{cm}^2$ の定電流で30分間Ni極上にリチウムを  
析出（充電）した後、1  $\text{mA}/\text{cm}^2$ の定電流でNi  
極上に析出したリチウムを溶解（放電）するサ  
イクル試験を行なった。充放電効率は、Ni極上  
に析出したリチウムをリチウムイオンとして放

電させるのに必要な電気量とNi極上にリチウム  
を析出するのに必要な電気量との比から算出  
した。こうした試験により図に示すリチウム極の  
充放電効率とサイクル数の関係を示す特性図を  
得た。なお、図中のA<sub>1</sub>はチオフェンを添加し  
た電解液を用いたセル（実施例1）の特性線、  
A<sub>2</sub>はピロールを添加した電解液を用いたセル  
（実施例2）の特性線、Bは比較例の特性線で  
ある。

図から明らかなようにチオフェン又はピロー  
ルを添加した電解液を用いた本実施例1, 2の  
セルは、比較例のセルに比べて高い充放電効率  
を示すことがわかる。

なお、上記実施例ではチオフェン又はピロー  
ルを添加した電解液を有するセルについて説明  
したが、それら両者を添加した電解液を有する  
セルにおいても実施例と同様な高い充放電効率  
を示す。

#### 〔発明の効果〕

以上詳述した如く、本発明によれば充放電効

率が高く、かつサイクル寿命が長い等の充放電特性の優れた非水溶媒二次電池を提供できる。

#### 4. 図面の簡単な説明

図は本発明の実施例1、2及び比較例の実験セルにおけるリチウム極の充放電効率とサイクル数の関係を示す特性図である。

出願人代理人 弁理士 鈴 江 武 彦

